



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 52 525 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 07 C 29/88
C 07 C 31/22
C 07 C 29/141

⑳ Aktenzeichen: 101 52 525.7
㉔ Anmeldetag: 24. 10. 2001
㉚ Offenlegungstag: 8. 5. 2003

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Zersetzung von Ammoniumformiaten in polyolhaltigen Reaktionsgemischen

⑤⑦ Verfahren zum Entfernen von Trialkylammoniumformiat aus Methylolalkanen, die durch Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd erhalten wurden, dadurch gekennzeichnet, dass Trialkylammoniumformiat bei erhöhter Temperatur an Katalysatoren, die mindestens ein Metall der Gruppen 8 bis 12 des Periodensystems enthalten, in Gegenwart von wasserstoffenthaltendem Gas zersetzt wird. Das Verfahren ermöglicht die Abtrennung des Trialkylammoniumformiates nach dem organischen Cannizzaro-Verfahren als auch nach dem Hydrierverfahren hergestellten Methylolalkanen.

DE 101 52 525 A 1

DE 101 52 525 A 1

denen Dimethylolbutanal-Gemisches. Dieses Roh-TMP enthält keine Alkali- oder Erdalkaliformiate oder sonstige Verunreinigungen, die bei dem anorganischen Cannizzaro-Verfahren entstehen. Ebenfalls enthält das Roh-TMP nur geringe Mengen, ca. 5 bis 10 Mol-% an Trialkylammoniumformiaten bzw. freiem Trialkylamin, anders als beim organischen Cannizzaro-Verfahren.

[0016] Das der Hydrierung entstammende und dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren zu unterwerfende Roh-TMP enthält neben Trimethylolpropan und Wasser noch Methanol, Trialkylamin, Trialkylammoniumformiat, längerket- 5
tete lineare und verzweigte Alkohole und Diole, beispielsweise Methylbutanol oder Ethylpropan-
diol, Additionsprodukte
von Formaldehyd und Methanol an Trimethylolpropan, Acetale wie Dimethylolbutyraldehyd-TMP-Acetal sowie das so-
genannte Di-TMP.

[0017] Gute Ergebnisse wurden erzielt mit Hydrierausträgen, die 10 bis 40 Gew.-% Trimethylolpropan, 0 bis 10 Gew.-% 2,2-Dimethylolbutanal, 0,5 bis 5 Gew.-% Methanol, 0 bis 6 Gew.-% Methylbutanol, 1 bis 10 Gew.-% Trialkylammo- 10
niumformiat, 0 bis 5 Gew.-% 2-Ethylpropan-
diol; 0,1 bis 10 Gew.-% Hochsieder wie Di-TMP oder auch andere Addi-
tionsprodukte und 5 bis 80 Gew.-% Wasser aufweisen. Hydrierausträge einer derartigen Zusammensetzung können bei-
spielsweise erhalten werden nach dem in der WO 98/28253 beschriebenen Verfahren. Es ist möglich den so erhaltenen
Hydrieraustrag entsprechend den Beispielen 2 und 3 der DE-A-199 63 435 vor der erfindungsgemäßen Aufreinigung zur 15
Zersetzung des Trialkylammoniumformiates zunächst durch kontinuierliche Destillation aufzuarbeiten. Bevorzugt ist je-
doch die erfindungsgemäße Aufreinigung der Hydrierausträge ohne vorherige destillative Behandlung.

[0018] Als Katalysatoren finden in dem erfindungsgemäßen Verfahren heterogene Katalysatoren, die mindestens ein 20
Metall der 8. bis 12. Gruppe des Periodensystems, beispielsweise Ruthenium, Osmium, Iridium, Platin, Palladium, Rho-
dium, Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink sowie Kombinationen dieser Metalle, enthalten. Diese Metalle können so-
wohl in Form der reinen Metalle als auch von deren Verbindungen, beispielsweise Oxyden oder Sulfiden, eingesetzt wer-
den. Vorzugsweise werden Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Ruthenium- oder Palladiumkatalysatoren verwendet. Diese Kata-
lysatoren können auf den üblichen Trägern, beispielsweise TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Kohle oder deren Gemischen, auf-
gebracht sein. Die so erhaltenen, geträgerten Katalysatoren können in allen bekannten Konfektionierungsformen vorlie- 25
gen. Beispiele sind Stränge oder Tabletten.

[0019] Die Verwendung geträgerter Kupfer-, Nickel- und/oder Cobalt- enthaltender Katalysatoren ist bevorzugt.

[0020] Für die Verwendung im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung sind Raney-Kupfer, Raney-Nickel und 30
Raney-Cobalt-Katalysatoren geeignet. Diese Raney-Katalysator können in allen bekannten Konfektionierungsformen,
beispielsweise als Tabletten, Stränge oder Granulat vorliegen. Geeignete Raney-Kupfer-Katalysatoren sind beispiels-
weise die Raney-Kupfer-Katalysatoren in Form von Nuggets, die aus der WO 99/03801 bekannt sind, auf die hier aus-
drücklich Bezug genommen wird. Diese Katalysatoren weisen eine Korngröße der Nuggets von 2 bis 7 mm, ein Kupfer-
gehalt von 40 bis 90 Gew.-%, eine Oberfläche nach Langmuir von 5 bis 50 m^2/g , eine Kupferoberfläche von 0,5 bis
7 m^2/g , ein Hg-Porenvolumen von 0,01 bis 0,12 ml/g und einen mittleren Porendurchmesser von 50 bis 300 nm auf.

[0021] Aus EP-A-672 452, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, sind geeignete nickelhaltige Katalysato- 35
ren bekannt, die 65 bis 80% Nickel, berechnet als Nickeloxid, 10 bis 25% Silicium, berechnet als Siliciumdioxid, 2 bis
10% Zirkonium, berechnet als Zirkoniumoxid und 0 bis 10% Aluminium, berechnet als Aluminiumoxid enthalten mit
der Maßgabe, daß die Summe aus dem Gehalt an Siliciumdioxid und Aluminiumoxid mindestens 15% beträgt (Prozent-
angaben in Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators), die durch Zugabe einer sauren wäßrigen Lösung
von Nickel-, Zirkonium- und gewünschtenfalls Aluminiumsalzen zu einer basischen wäßrigen Lösung von Silicium- und
gewünschtenfalls Aluminiumverbindungen, wobei der pH-Wert auf mindestens 6,5 abgesenkt wird und anschließend 40
durch Zugabe weiterer basischer Lösung auf 7 bis 8 eingestellt wird, Isolieren des so ausgefallenen Feststoffs, Trocknen,
Formen und Calcinieren erhältlich sind.

[0022] Weiterhin können die aus EP-A-044 444, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, bekannten Hydrier- 45
katalysatoren mit einer spezifischen Oberfläche von 50 bis 150 m^2/g , die ganz oder teilweise Spinellstruktur aufweisen,
bei denen Kupfer in Form von Kupferoxid enthalten ist und bei deren Herstellung Kupfer und Aluminium in einem Ver-
hältnis von 0,25 bis 3 Atomen Kupfer zu einem Atom Aluminium aus ihren Verbindungen in Gegenwart von Carbonaten
bei einem pH von 4,5 bis 9 gefällt werden und der so erhaltene Niederschlag bis 300 bis 800°C calciniert wird.

[0023] Geeignet für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch der aus DE-A 198 26 396 bekannte 50
Zirkonium, Kupfer, Cobalt und Nickel enthaltende Katalysator, der frei von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Moly-
bdäns ist.

[0024] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Aufreinigung in Gegenwart 55
des aus der DE-A 198 09 418, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, bekannten Katalysators, der einen anor-
ganischen Träger, der TiO_2 enthält, und als Aktivkomponente Kupfer oder ein Gemisch aus Kupfer mit mindestens ei-
nem der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Aluminium, Cer, einem Edelmetall und einem Metall der VIII. Ne-
bengruppe, umfasst und dessen spezifische Kupferoberfläche maximal 10 m^2/g beträgt, durchgeführt. Diese Katalysato-
ren weisen bevorzugt als Träger TiO_2 oder eine Mischung aus TiO_2 und Al_2O_3 oder eine Mischung aus TiO_2 und ZrO_2
oder eine Mischung aus TiO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2 auf, besonders bevorzugt wird TiO_2 verwendet.

[0025] Bei der Herstellung dieses Katalysators gemäß DE-A 198 09 418 kann metallisches Cu-Pulver als weiteres Ad- 60
ditiv während der Tablettierung zugesetzt werden, dass die Kupferoberfläche maximal 10 m^2/g beträgt.

[0026] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die Zersetzung des im Roh-TMP enthaltenen Trial- 65
kylammoniumformiates an einem zur Hydrierung der Vorstufe des TMP's (2,2-Dimethylolbutanal) geeigneten Katalysa-
tor durchgeführt, beispielsweise an dem aus DE-A-198 09 418 bekannten Kupferkatalysator.

[0027] Diese Ausführungsform ist besonders wirtschaftlich, da die Zersetzung des Trialkylammoniumformiate im Hy-
drierreaktor des Hydrierverfahrens gemäß WO 98/28253 erfolgen kann und nur ein Katalysator benötigt wird. Die Zer-
setzungsprodukte des Trialkylammoniumformiates, CO und Wasser und/oder CO_2 und Wasserstoff können über die Ab-
gasleitung aus dem Reaktor entfernt werden. Die Zersetzung der Trialkylammoniumformiate nach dem erfindungsgemä-
ßen Verfahren kann jedoch ebenso in einen gesonderten Reaktor durchgeführt werden.

[0028] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Zersetzung der Trialkylammoniumformiate im allge-

| Nr. | Katalysator | Form- körper | Menge Kataly- sator [g] | DMB Fl.-% ¹ | TMP Fl.-% ¹ | Formiat Gew.-% ² | Formiat umsatz [%] |
|--------------|--|---------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Einsatzstoff | | | | 1,17 | 83,4 | 0,74 | - |
| 1 | Cu/TiO ₂ (DE 198 09 418) | 3x3 mm Tabletten | 20 | 0 | 85,1 | 0,33 | 55 |
| 2 | Cu/Al ₂ O ₃ (EP 0 044 444) | 5x5 mm Tabletten | 9,5 | 0 | 85,2 | 0,40 | 46 |
| 3 | Ni/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (EP 0672 452) | 1,5 mm Stränge | 12,5 | 0 | 84,5 | 0,09 | 87 |
| 4 | Co/Ni/Cu/ZrO ₂ (DE 198 26 396) | 5x3 mm Tabletten | 20,5 | 0 | 85,1 | 0,31 | 58 |
| 5 | - | - | - | 0 | 83,4 | 0,71 | 4 |

¹GC-Analytik (Dedektion ohne Wasser)

²Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid

³DMB = 2,2-Dimethylbutanal

[0041] Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die katalytische Zersetzung von Ammoniumformiat bei 180°C an obigen Cu-, Ni- und Co-Katalysatoren mit hohen Umsätzen möglich ist. Demgegenüber wird unter rein thermischen Bedingungen im Vergleichsbeispiel nahezu kein Formiatumsatz erzielt. Außerdem wird deutlich, dass unter den erfindungsgemäßen Bedingungen die TMP-Ausbeute durch Hydrierung von DMB erhöht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Trialkylammoniumformiat aus Methylolalkanen, die durch Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd erhalten wurden, **dadurch gekennzeichnet**, dass Trialkylammoniumformiat bei erhöhter Temperatur an Katalysatoren, die mindestens ein Metall der Gruppen 8 bis 12 des Periodensystems enthalten, in Gegenwart von wasserstoffenthaltendem Gas zersetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass geträgerte Kupfer-, Nickel und/oder Kobalt enthaltende Katalysatoren verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein zur Hydrierung von 2,2-Dimethylolbutanal geeigneter Katalysator verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Hydrierverfahren erhaltenes Trimethylolalkan eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Trimethylolpropan eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei 100 bis 250°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Druck von $2 \cdot 10^6$ bis $15 \cdot 10^6$ Pa durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es im Hydrierreaktor des Hydrierverfahrens durchgeführt wird.